

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-2978

⑬ Int.Cl.⁴C 07 D 213/82
A 01 N 43/40
C 07 D 211/90
405/04

識別記号

1 0 1
2 1 1
2 1 3

庁内整理番号

6664-4C
D-7215-4H
6761-4C
6761-4C
6761-4C

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月7日

※審査請求 未請求 発明の数 3 (全19頁)

⑮ 発明の名称 ニコチン酸誘導体、その製法及び植物成長抑制剤

⑯ 特 願 昭61-145583

⑰ 出 願 昭61(1986)6月20日

⑱ 発 明 者 後 藤 幸 久 兵庫県姫路市網干区興浜1903の3番地
 ⑱ 発 明 者 正 本 和 久 兵庫県姫路市余部区上余部500番地
 ⑱ 発 明 者 八 木 原 熙 兵庫県姫路市の形町の形1177番地の5
 ⑱ 発 明 者 森 島 靖 雄 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘3丁目6番11号
 ⑱ 発 明 者 長 部 広 和 兵庫県姫路市網干区新在家940番地
 ⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎
 最終頁に続く

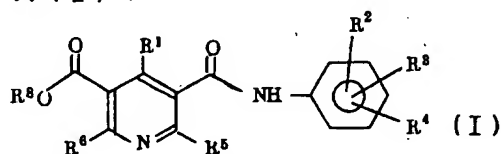
明 細 書

1. 発明の名称

ニコチン酸誘導体、その製法及び植物成長抑制剤

2. 特許請求の範囲

(1) 式(I):



(式中R¹はアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ低級アルキル基、低級アルキルチオ低級アルキル基、シクロアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいアラール基、または5もしくは6員の異項環基；R²、R³、R⁴は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、ア

リールオキシ基、カルボキシ基または低級アルコキシカルボニル基；R⁵とR⁶は同一もしくは異って、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ低級アルキル基、シクロアルキル基、置換されてもよいアリール基、または置換されてもよいアラール基；基R⁰OCO-はカルボン酸基またはエステル化されたカルボキシ基)で示される化合物もしくははその1-オキシドまたはそれらの塩からなるニコチン酸誘導体。R²

(2) 式(I)の が2,3-ジメチルフェニル、2,6-ジエチルフェニル、4-プロモ-2,6-ジエチルフェニル、または4-クロロ-2,6-ジエチルフェニル基である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(3) 式(I)のR¹が炭素数2~6のアルキル基である特許請求の範囲第1または2項記載の化合物。

(4) 式(I)のR¹が置換されてもよいフェニル基である特許請求の範囲第1または2項記載の

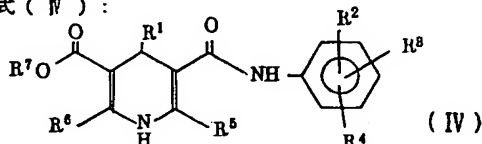
化合物。

(5) 式(I)の R^5 が炭素数1~5のアルキル基である特許請求の範囲第1~4項の何れか1つに記載の化合物。

(6) 式(I)の R^6 が炭素数1~5のアルキル基である特許請求の範囲第1~5項の何れか1つに記載の化合物。

(7) 式(I)の R^8 が炭素数1~5のアルキル基もしくは、アニケニル基またはフェニル基である特許請求の範囲第1~6項の何れか1つに記載の化合物。

(8) 式(IV)：



(式中 R^1 はアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ低級アルキル基、低級アルキルチオ低級アルキル基、シクロアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいア

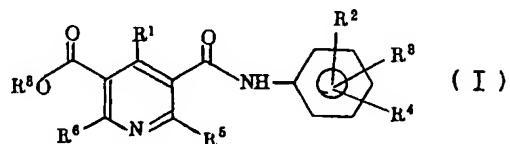
- 3 -

ル基 R^8 OCO- はカルボン酸基またはエステル化されたカルボキシル基を示す)で示される化合物を得ることを特徴とするニコチン酸誘導体の製法。

(9) 酸化が、亜硝酸又は、硫黄を作用させることにより行なわれる特許請求の範囲第8項記載の製法。

(10) 加水分解が、ヨウ化リチウム又は臭化リチウムを作用させ次いで酸で処理することにより行なわれる特許請求の範囲第8項記載の製法。

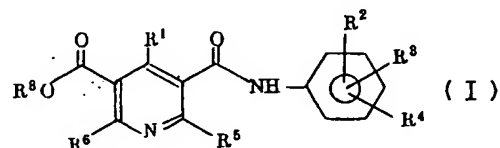
(11) 式(I)：



(式中 R^1 はアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ低級アルキル基、低級アルキルチオ低級アルキル基、シクロアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいア

- 5 -

ルキル基、または5もしくは6員の異項環基； R^2 、 R^3 、 R^4 は同一もしくは異って、水系原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基または低級アルコキシカルボニル基； R^5 と R^6 は同一もしくは異って、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ低級アルキル基、シクロアルキル基、置換されてもよいアリール基、または置換されてもよいアラルキル基；基 R^7 OCO- はエステル化されたカルボキシル基)で示される1,4-ジヒドロピリジン誘導体を酸化し、必要に応じて加水分解して、式(I)：



(式中 $R^1 \sim R^6$ は各々式(IV)の定義と同一、

- 4 -

ルキル基、または5もしくは6員の異項環基； R^2 、 R^3 、 R^4 は同一もしくは異って、水系原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基または低級アルコキシカルボニル基； R^5 と R^6 は同一もしくは異って、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ低級アルキル基、シクロアルキル基、置換されてもよいアリール基、または置換されてもよいアラルキル基；基 R^8 OCO- はカルボン酸基またはエステル化されたカルボキシル基)で示される化合物もしくははその1-オキシドまたはそれらの塩の少なくとも1種類を有効成分として含有することからなる植物成長抑制剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

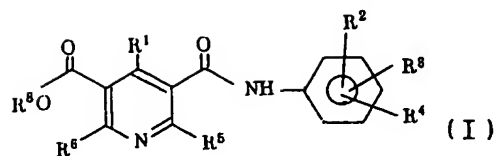
この発明は2,4,6-トリ置換ニコチン酸アニリド及び2,4,6-トリ置換ニコチン酸

アニリド１－オキシドに属する新規化合物、その製法及び植物成長抑制剤に関するものである。
(従来技術)

ピリジン環の２位、４位、６位の各置換基がすべて、ピリジン環を形成する炭素と炭素－炭素結合をしているような、ニコチン酸アニリドに属する化合物は、God. Sofü, Univ., Khim. Fak., Volume Date 1977, 72, Pt. 1, 37-44 (ケミカルアブストラクト 第96巻 162501y 参照)に記載されたものが知られている。しかし、これらの化合物はピリジン環の５位にフェニルカルバモイル基が結合している点でこの発明の化合物とは異なっており、この発明における式(I)で表わされるような、２，４，６－トリ置換ニコチン酸アニリド誘導体は、従来全く知られていなかった。

(目的と構成)

この発明は、下記の式(I)で示される化合物及びその１－オキシド又はそれらの付加塩を提供するものである。



(式中 R^1 は、アルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ低級アルキル基、低級アルキルチオ低級アルキル基、シクロアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいアラールキル基、または５もしくは６員の異項環基； R^2 、 R^3 、 R^4 は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、または低級アルコキシカルボニル基； R^5 と R^6 は同一もしくは異って、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、低級アルコキシ低級アルキル基、シクロアルキル基、置換されてもよいアリール

- 7 -

基、または置換されてもよいアラールキル基；基 R^6 $OCO-$ はカルボン酸基またはエステル化されたカルボキシル基)。

この発明は、また上記の化合物を少なくとも１種類を有効成分として含有する植物成長抑制剤を提供する。さらに、この発明は上記の化合物の製法を提供するものである。

上記の式(I)の化合物において、アルキル基は、炭素数 1~12個の直鎖または分枝状の炭化水素基を意味し、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第２級ブチル、ペンチル、イソペンチル、１－メチルブチル、１－エチルプロピル、ヘキシル、オクチル基などが含まれる。また、シクロヘキシルメチル基、シクロプロピルメチル基のようなシクロアルキル基を有するアルキル基も含まれる。

この発明に用いた用語“低級”とは、炭素数 1~6個を意味する。具体的に例を挙げれば、低級アルキル基、低級アルケニル基および低級アルキニル基には、メチル、エチル、プロピル、

- 8 -

イソプロピル、ブチル、イソブチル、第３級ブチル、ペンチル、イソペンチル、アリル、２－メチル－２－プロペニル、２－ブテニル、２－ペンテニル、２－プロピニルなどが含まれる。

低級アルコキシ低級アルキル基および低級アルキルチオ低級アルキル基には、メトキシメチル、エトキシメチル、プロボキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、メチルチオエチル、エチルチオエチルなどが含まれる。

低級アルコキシ基には、メトキシ、エトキシ、プロボキシなどが含まれる。

低級アルコキシカルボニル基には、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロボキシカルボニルなどが含まれる。

ハロゲン化低級アルキル基には、トリフルオロメチル、ジフルオロメチル、フルオロメチル、クロロメチル、２－クロロエチル、３－クロロプロピル、２－プロモエチル、４－クロロブチルなどが含まれる。

- 9 -

-749-

- 10 -

シクロアルキル基には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。

ハロゲン原子には、塩素、臭素、フッ素およびヨウ素が含まれる。

アリール基には、フェニル基またはナフチル基が含まれる。

アラルキル基には、ベンジル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチルなどが含まれる。

アリールオキシ基には、フェニルオキシ、ナフチルオキシ基などが含まれる。

またアリール基またはアラルキル基のベンゼン環は1~3個のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基で置換されていてもよい。

5もしくは6員の異項環基には、窒素原子、

- 11 -

を意味する。具体的には、低級アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、ベンズヒドリルオキシカルボニル基などが挙げられる。

また、この発明の式(I)の化合物もしくはその1-オキシド化合物は、塩酸、硫酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの酸との付加塩を形成しうるし、R⁶がカルボン酸基の場合は、金属塩(例えばリチウム、ナトリウム、カリウム塩)を形成しうるし、またこれらの混合塩にも変換可能である。従ってこのような塩の形態の化合物もこの発明の範囲に含まれる。

この発明の式(I)化合物は、次に示す方法で作ることができる。

すなわち、反応式(イ)~(ハ)のいずれかの方法により1, 4-ジヒドロピリジン誘導体(IV)を得、これを酸化することによって、さらに必要に応じてエステル基を除去することに

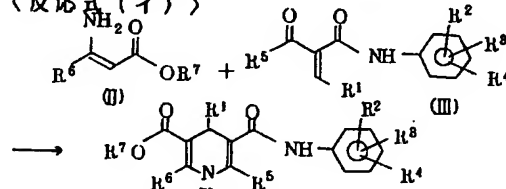
酸素原子、硫黄原子から選択されたヘテロ原子を1~3個含有する5もしくは6員の異項環基が含まれる。たとえばフリル、テトラヒドロフリル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピラゾリルなどの5員環の基；ピリジル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニルなどの6員環の基が挙げられる。これらの基はメチル又はエチルのようなアルキル基、ハロゲン原子又はフェニル基で置換されてもよい。フェニル基で置換された場合、環内の2つの炭素原子と結合して縮合環を形成してもよい。縮合環を形成した場合の例としては、ベンゾチアゾリル、ベンゾフリル、キナゾリニル、キノキサリニル基などが挙げられる。

また、式(I)中の基R⁶OCO-はカルボン酸基またはエステル化されたカルボキシル基を意味し、エステル化されたカルボキシル基とは、加水分解、熱分解または還元分解で容易に除去しうるエステル基を有するカルボキシル基

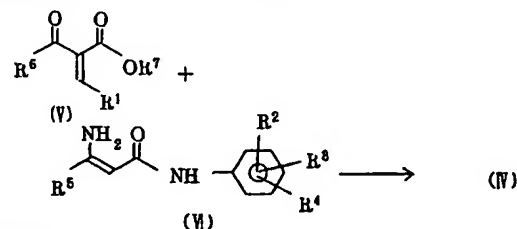
- 12 -

よって式(I)の化合物を得ることができる(反応式(ト)及び(チ)参照)。

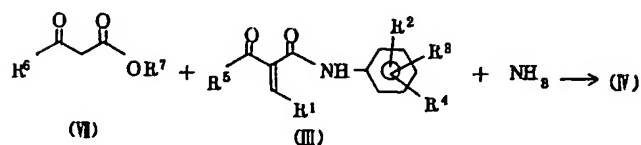
<反応式(イ)>



<反応式(ロ)>



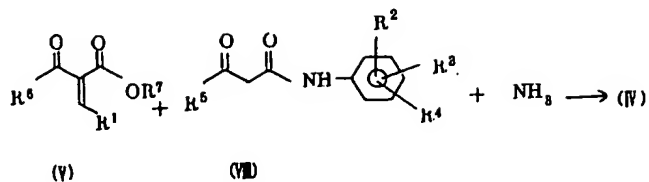
<反応式(ハ)>



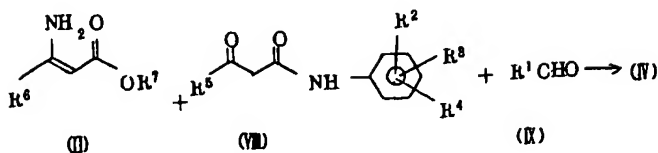
- 13 -

- 14 -

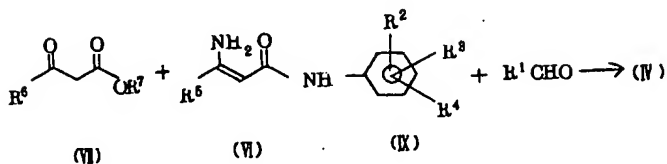
〈反応式 (二)〉



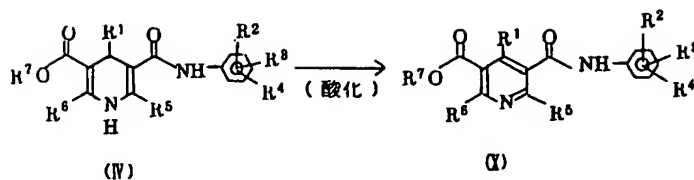
〈反応式 (ホ)〉



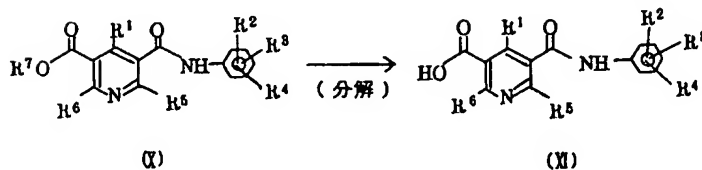
〈反応式 (ハ)〉



〈反応式 (ト)〉



〈反応式 (チ)〉



- 15 -

(上記の各式のうち (II), (IV), (V), (VI) 及び (X) の中の基 $\text{R}^7 \text{OCO}$ は、エステル化されたカルボキシル基を意味する。その他の記号は式 (I) の記号と同一意味である。)

反応式 (イ) ~ (ハ) の各反応において、原料として用いられる式 (II), (III), (V) (VI), (VII) および (VIII) の化合物は、公知であるか、または公知の方法で製造することができる。反応式 (イ) ~ (ハ) の各反応は水または不活性有機溶媒中、20 ~ 150℃で行う。好ましい溶媒としては、エタノール、メタノール又はイソプロパノールなどのアルコール；ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；酢酸、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、及びピリジンなどが挙げられる。

反応式 (ト) の反応は、公知の酸化方法、特にケミカル・レビューズ、1972年、第72巻、第1号、31頁に記載の方法が応用できる。

- 16 -

例えば、式 (IV) の化合物を亜硝酸、硝酸、クロム酸、ヨウ素もしくは硫黄などの酸化剤と反応させるか、又はパラジウムなどの脱水素触媒の存在下で加熱することによってなされる。

反応式 (チ) の反応は、式 (X) の化合物を、加水分解、熱分解又は還元分解することによってなされる。式中の R^7 の種類によって、これら3種の分解方法を選択することができる。 R^7 がメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソプロベニル基、第3級ブチル基、テトラヒドロピラニル基、P-メトキシベンジル基、ベンズヒドリル基などの場合は酸、アルカリまたはその他の加水分解法が用いられる。酸又はアルカリによる加水分解は一般的周知の方法が用いられる。その他の加水分解法としては、ルチジン、コリジン、ジメチルホルムアミドなどを溶媒としてヨウ化リチウム、臭化リチウム、シアニ化ナトリウム又は酢酸ナトリウムを加熱下に作用させ、しかるのちに酸で処理する方法を挙げることができる。式 (X) 中 R^7 がメチ

- 17 -

- 751 -

- 18 -

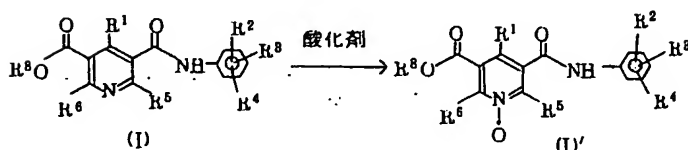
ル基の場合は特に後者の方法が好ましい。

R^7 が第3級ブチル基、イソプロピル基などの場合は、式(X)の化合物を熱的に分解することによって、(XI)を得ることができる。この方法は150℃以上の温度でなされる。

R^7 がベンジル基、ベンズヒドリル基などの場合は、パラジウムなどを触媒とする接触還元等、公知の還元分解法によって、(XI)を得ることができる。

この発明の式(I)の化合物の1-オキシドは、次に示す方法で作ることができる。

<反応式(リ)>



- 19 -

製剤に使用される固体担体には、カオリン、ベントナイト、クレイ類、タルク、珪藻土、ジークライト、ゼオライト、パイロフィライト、合成含酸化珪素、炭酸カルシウム等の微粉末あるいは粒状物があり、液体担体には、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール類、アセトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等がある。分散、乳化等のために用いられる界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン性界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、

- 21 -

なお、上記の各式中の各記号は、式(I)の記号と同一意味である。この方法は、式(I)の化合物を適当な溶媒中、過酸化水素、 t -ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、または過酢酸、過安息香酸、 m -クロロ過安息香酸のような有機過酸などの酸化剤で処理することによって行われる。なお、上記式(I')における基 R^8 OCO-がエステル化されたカルボキシル基の場合は、さらに前述のごとくエステル基を分解してカルボン酸基に変換してもよい。

この発明の植物成長抑制剤は、前記式(I)で表される化合物、その1-オキシドまたはそれらの塩を有効成分としてそのまま使用してもよいが、一般には固体担体、液体担体、界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、水和剤、粒剤、乳剤等に製剤する。これらの製剤には、有効成分として、水和剤で10~80%、粒剤では2~20%、乳剤では10~50%（いずれも重量%を示す。）を含有することが好ましい。

- 20 -

アルキルアリールスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤等がある。

製剤用補助剤には、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリアクリレート類、ポリビニルアルコール、植物ガム類、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)等がある。

以上のようにして製剤された水和剤、乳剤は通常水で希釈して、粒剤はそのまま、土壌散布あるいは茎葉兼土壌散布して使用できる。

この発明の植物成長抑制剤には、必要に応じて他の植物成長調節剤、または殺虫剤、殺菌剤、肥料あるいは土壌改良剤と混合使用することもできる。

以下、この発明を参考例(式(IV))の製造及び実施例によって説明する。参考例及び実施例にあげた化合物及び、参考例及び実施例に示した反応過程もしくはこれらに準じて行った反

- 22 -

応過程で得られた化合物の物性値を表1-3に示した。またこの発明の化合物の植物に対する生育抑制作用を表4に示した。

なお、実施例に示した化合物の他に、この発明に含まれる興味ある化合物の具体名としては、次のものがあげられる。

4-ブチル-6-エチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2-メチル-3-ビリジンカルボン酸エチル

4-ブチル-5-(4-クロロ-2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-3-ビリジンカルボン酸第3級ブチル

5-(3-クロロ-2-メチルフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-4-ベンチル-3-ビリジンカルボン酸フェニル

5-(4-ブプロモ-2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-4-ブチル-6-エチル-2-メチル-3-ビリジンカルボン酸メチル

4-ブチル-2-エチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-6-メチル-

-3-ビリジンカルボン酸メチル

2-メチル-4-(2-メトキシエチル)-5-(3-ニトロフェニルカルバモイル)-6-フェニル-3-ビリジンカルボン酸ベンジル
2,6-ジメチル-4-(3-ニトロフェニル)-5-フェニルカルバモイル-3-ビリジンカルボン酸メチル

4-(3-クロロプロピル)-5-(4-シアノフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-3-ビリジンカルボン酸メチル

5-(2-メトキシカルボニルフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-4-(2-プロペニル)-3-ビリジンカルボン酸メチル

5-(2-メトキシフェニルカルバモイル)-2-メチル-4-(2-メチルチオエチル)-6-フェニルメチル-3-ビリジンカルボン酸メチル

4-ブチル-5-(3-トリフルオロメチルフェニルカルバモイル)-6-メトキシメチル-2-メチル-3-ビリジンカルボン酸エチル

- 23 -

4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-6-トリフルオロメチル-2-メチル-3-ビリジンカルボン酸メチル

5-(4-ブプロモ-2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-4-ブチル-6-トリフルオロメチル-2-メチル-3-ビリジンカルボン酸メチル

5-(4-ブプロモ-2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-4-ブチル-2-トリフルオロメチル-6-メチル-3-ビリジンカルボン酸メチル

5-(4-ブプロモ-2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-4-ブチル-2,6-ビストリフルオロメチル-3-ビリジンカルボン酸メチル

4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-3-ビリジンカルボン酸リチウム

- 24 -

4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-3-ビリジンカルボン酸ナトリウム

4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-3-ビリジンカルボン酸カリウム

参考例 1

4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-3-ビリジンカルボン酸メチル
(化合物No.6)

N-(2,6-ジエチルフェニル)-3-オキソ酪酸アミド9.33g(40mmol), ベンタナール4.48g(52mmol), ビペリジン0.04g及び塩化メチレン40gの混合物を氷冷下に5.5時間攪拌した。生成した水を無水硫酸ナトリウムで除いた後、減圧下ロータリーエバポレーターを用いて乾固まで溶媒を除去した。得られた残渣に3-アミノクロトン酸メチル4.61g(40mmol)及びエタノール

- 25 -

- 26 -

40 mlを加え、3時間加熱還流させた。反応混合物を放冷し、析出した結晶を濾過、乾燥すると4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチルが10.34 g (収率65%)得られた。

融点: 221-225℃

IR (KBrディスク): 1608, 1640, 1675 cm^{-1}

NMR (CDCl₃) δ 値: .050-1.70(m, 9H), 1.17(t, 6H), 2.20(s, 3H), 2.25(s, 3H), 2.59(q, 4H), 3.69(s, 3H), 3.60-4.03(m, 1H), 5.78(s, 1H), 6.90(s, 1H), 6.95-7.25(m, 3H)

それぞれ該当する、 β -ケトアミド誘導体及びアルデヒドから、同様な操作によって、化合物No. 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25の化合物を得た。各化合物の構造及び物性値を表-1に示した。

- 27 -

ルが12.3 g (収率73%)得られた。

融点: 150-153℃

IR (KBrディスク): 1610, 1623, 1688 cm^{-1}

NMR (CDCl₃) δ 値: 1.12(t, 6H), 2.17(s, 3H), 2.22(s, 6H), 2.51(q, 4H), 3.67(s, 3H), 4.99(s, 1H), 5.70-6.00(m, 2H), 6.33(s, 1H), 6.90-7.20(m, 3H), 7.34(s, 1H)

それぞれ該当する β -ケトアミド誘導体及びアルデヒドから、同様な操作によって化合物No. 15, 24, 26の化合物を得た。各化合物の構造及び物性値を表-1に示した。

実施例 1

4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチル (化合物No. 31)

4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチル 7.97 g (20 mmol) 及び酢酸 30 mlの混合物に

参考例 2

5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-[2-(5-メチルフリル)]-3-ピリジンカルボン酸メチル (化合物No. 16)

N-(2,6-ジエチルフェニル)-3-オキソ酪酸アミド 9.33 g (40 mmol), 5-メチルフルフラール 4.40 g (40 mmol), ピペリジン 0.2 ml, 酢酸 0.5 ml 及びベンゼン 40 mlの混合物を加熱し、副生する水を除きながら2時間還流させた。反応混合物を1N塩酸、水、飽和重曹水で順次洗浄した後、減圧下に溶媒を除去した。得られた残渣に、3-アミノクロトン酸メチル 4.16 g (40 mmol) 及びエタノール 40 mlを加え、5時間加熱還流した。反応混合物から、減圧下に溶媒を除いた後、エーテルから結晶化させると、5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-[2-(5-メチルフリル)]-3-ピリジンカルボン酸メチル

- 28 -

に氷浴によって、反応混合物の温度が25℃を越えないように調節しながら、亜硝酸ナトリウム 2.07 g (30 mmol)を少量ずつ加えた。約20-25℃で2時間攪拌した後、反応混合物を氷上に注入し、濃アンモニア水で中和した。これを分液ロートに移し、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗った後、常法により乾燥、濃縮し、得られた結晶性残渣を酢酸エチルから再結晶すると、4-ブチル-5-(2,6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2,6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチルが7.22 g (収率91%)得られた。

融点: 149-150℃

IR (KBrディスク): 1638, 1728 cm^{-1}

NMR (CDCl₃) δ 値: 0.60-2.00(m, 7H), 1.23(t, 6H), 2.30-3.10(m, 2H), 2.47(s, 3H), 2.65(s, 3H), 2.71(q, 4H), 3.88(s, 3H), 6.87-7.30(m, 4H)

それぞれ該当する1, 4-ジヒドロ-3-ピリジンカルボン酸メチル誘導体から、同様な操作によって化合物No. 27, 29, 30, 34, 35, 37, 39, 42, 43, 44, 45, 46, 48の化合物を得た。各化合物の構造及び物性値を表-2に示した。

実施例2

4-シクロヘキシル-5-(2, 6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2, 6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチル (化合物No 36)

4-シクロヘキシル-5-(2, 6-ジエチルフェニルカルバモイル)-1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチル6.37g (15 mmol) 及びイオウ0.48g (15 mmol) の混合物を約225-230℃で45分間処理した。反応混合物をエーテルから結晶させると、4-シクロヘキシル-5-(2, 6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2, 6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸

メチル4.48g (収率71%) 得られた。

融点: 177-181℃

IR (KBrディスク): 1650,

1733 cm^{-1}

NMR (CDCl₃) δ 値: 0.80-2.15(m, 10H)

1.23(t, 6H), 2.38(s, 3H), 2.50-3.30(m, 1H),

2.59(s, 3H), 2.71(q, 4H), 3.86(s, 3H), 6.70-7.50

(m, 4H)

それぞれ該当する1, 4-ジヒドロ-3-ピリジンカルボン酸メチル誘導体から、同様な操作によって化合物No 28, 32, 33, 38, 40, 41, 47の化合物を得た。各化合物の構造及び物性値を表-2に示した。

実施例3

4-ブチル-5-(2, 6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2, 6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸 (化合物No 53)。4-ブチル-5-(2, 6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2, 6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチル3.97g (10 mmol), ヨウ化

- 31 -

リチウム1.61g (12 mmol) 及び2, 6-ルチジン35mlの混合物を7時間加熱還流させた。反応混合物から、減圧下ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去した。得られた残渣を水及び酢酸エチルと共に分液ロートに移してよく振りまぜた。水層に1N塩酸10ml加え、析出した結晶を濾過、乾燥すると、4-ブチル-5-(2, 6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2, 6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸が3.83g (収率100%) 得られた。

融点: 305-306℃ (分解)

IR (KBrディスク): 1645,

1713 cm^{-1}

それぞれ該当する3-ピリジンカルボン酸メチル誘導体から、同様な操作によって化合物No 50, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67の化合物を得た。各化合物の構造及び物性値を表-3に示した。

- 32 -

実施例4

4-ブチル-5-(2, 6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2, 6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチル1-オキシド (化合物No 49)

4-ブチル-5-(2, 6-ジエチルフェニルカルバモイル)-2, 6-ジメチル-3-ピリジンカルボン酸メチル793mg (2 mmol), 市販のm-クロロ過安息香酸0.86g 及びクロロホルム20mlの混合物を室温で3時間攪拌した。反応混合物を分液ロートに移し、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗浄した後、有機層を常法により、乾燥、濃縮した後、残渣をヘキサンとエーテルの混合液から結晶化させると、題記混合物が743mg (収率90%) 得られた。

融点: 154-157℃ (分解)

IR (KBrディスク): 1650,

1735 cm^{-1}

NMR (CDCl₃) δ 値: 0.60-2.00(m, 7H),

- 33 -

- 34 -

1.30(t, 6H), 2.34(s, 3H), 2.50-3.10(m, 2H), 2.60
(s, 3H), 2.70(q, 4H), 3.93(s, 3H),
7.05-7.35(m, 3H), 9.08(s, 1H)

実施例 5

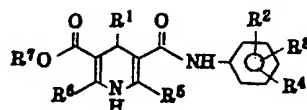
タルク(50重量部)、ペントナイト(25重量部)、ソルポール-5039(東邦化学製、2重量部)、ソルポール-5039(同前、3重量部)を混合しキャリアを調製した。テスト化合物50重量部と前記キャリア200重量部とを混合し、20%水和剤を作った。この水和剤を純水に分散させ所定濃度の水和剤分散液を得た。別にイネ、タイヌビエ、二十日ダイコン種子を催芽させたシャーレを用意し、上記水和剤分散液を添加し、25℃の照明付き定温庫で7日間育苗して成長程度を観察した。結果の表示法は、1=無影響、2=25%成長抑制、3=50%成長抑制、4=75%成長抑制、5=完全枯死とする。

結果を表-4にまとめて記した。

- 35 -

明細書の附図(内容に変更なし)








表-1



化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	*IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
1	-CH ₂ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1645, 1678, 1720	泡状
2	-CH(OH) ₂		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1608, 1640, 1680	205 - 206
3	-(CH ₂) ₂ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1608, 1640, 1678	221 - 222
4	-CH ₂ CH(OH) ₂		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1610, 1640, 1680	228 - 227

明細書の浄書(内容に変更なし)









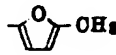

表-1 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	*IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
5	$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$		OH ₂	CH ₂	OH ₂	1608, 1685, 1675	227-229
6	$-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$		OH ₂	CH ₂	OH ₂	1608, 1640, 1675	221-225
7	$-\text{CH}(\text{O}_2\text{H}_5)_2$		OH ₂	CH ₂	OH ₂	1608, 1640, 1678	219-222
8	$-\text{CH}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH}$		OH ₂	CH ₂	OH ₂	1605, 1688, 1675	208-211
9	$-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$		OH ₂	CH ₂	OH ₂	1608, 1685, 1678	209-218
10	$-(\text{CH}_2)_5\text{OH}$		OH ₂	CH ₂	OH ₂	1608, 1628, 1668, 1688	178-181

- 2 -

明細書の浄書(内容に変更なし)









表-1 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	*IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
11			OH ₂	CH ₂	OH ₂	1605, 1688, 1675	255-258
12	$-(\text{CH}_2)_6\text{OH}$		OH ₂	CH ₂	OH ₂	1605, 1628, 1665, 1688	159-161
13	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$		OH ₂	CH ₂	OH ₂	1608, 1640, 1678	201-208
14	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_5$		CH ₂	CH ₂	OH ₂	1608, 1640, 1678	169-171
15			CH ₂	CH ₂	OH ₂	1608, 1640, 1685	224-225.5
16			CH ₂	CH ₂	OH ₂	1610, 1628, 1688	150-158

- 8 -

明細書の抄書(内容に変更なし)








表-1 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	*IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
17	-CH=CH(CH ₂) ₂ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1610, 1668, 1720	固状
18	-CH=CH- 		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1608, 1640, 1678	186-142
19	-CH=CHCH=CHCH ₂		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1668, 1720	油状
20	-(CH ₂) ₈ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1608, 1680, 1668, 1680	164-170
21	-(CH ₂) ₈ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1610, 1668, 1688	159.5-161
22	-(CH ₂) ₈ CH ₃		-(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	1610, 1688, 1675, 1688	194-198

- 4 -

明細書の抄書(内容に変更なし)

表-1 続き

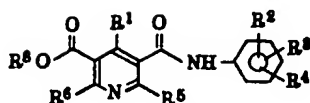
化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	*IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
28	-OH ₂		-(CH ₂)CH ₂	CH ₃	CH ₃	1680	油状
24			CH ₃	CH ₃	CH ₃	1615, 1668, 1690	211-218
25	-(CH ₂) ₈ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1608, 1668, 1688	226.5-282
26			CH ₃	CH ₃	CH ₃	1618, 1678, 1690	187-188


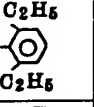
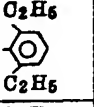
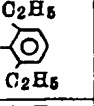
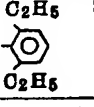
* 化合物 No.19 及び No.28 は neat で測定

- 6 -

明細書の浄書(内容に変更なし)

表 - 2


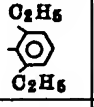
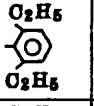
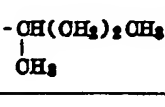
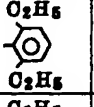
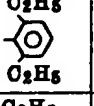
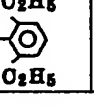


化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
**27	-CH ₂ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1640, 1780	油状
28	-CH(CH ₃) ₂		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1648, 1785	174.5-176
29	-(CH ₂) ₂ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1688, 1780	175-181.5
30	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1645, 1788	泡状

- 6 -

明細書の浄書(内容に変更なし)











表 - 2 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
31	-(CH ₂) ₄ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1688, 1728	149-150
32	-OH(C ₂ H ₅) ₂		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1640, 1785	147-148.5
33			CH ₃	CH ₃	CH ₃	1645, 1780	145-146.5
34	-(CH ₂) ₄ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1688, 1728	156.5-160
35	-(CH ₂) ₅ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1640, 1728	139.5-142

- 7 -

明細書の浄書(内容に変更なし)


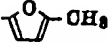






表 - 2 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
36			CH ₃	CH ₃	CH ₃	1650, 1788	177 - 181
37	-(CH ₂) ₆ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1640, 1780	129 - 181
38	-CH ₂ - 		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1638, 1788	209 - 211
39	-(CH ₂) ₂ - 		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1640, 1728	186.5 - 192.5
40			CH ₃	CH ₃	CH ₃	1640, 1735	198 - 201

- 8 -

明細書の浄書(内容に変更なし)


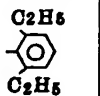


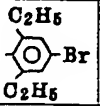
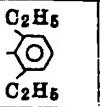
表 - 2 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
41			CH ₃	CH ₃	CH ₃	1653, 1788	185 - 186
42	-CH=CH- 		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1640, 1788	190 - 198
43	-(CH ₂) ₈ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1650, 1728	186 - 188.5
44	-(CH ₂) ₈ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1648, 1728	161 - 162
45	-(CH ₂) ₈ CH ₃		-(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	1670	205 - 208

- 9 -

明細書の浄書(内容に変更なし)

表 - 2 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	R ⁷	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
46	-CH ₃		-(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃	CH ₃	1648, 1738	175-179
47			CH ₃	CH ₃	CH ₃	1650, 1738	泡状
48	-(CH ₂) ₃ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1635, 1728	190-191.5
*49	-(CH ₂) ₃ CH ₃		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1650, 1735	154-157

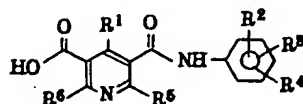
* 化合物 No 49 は 1-オキソ化合物



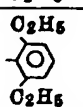
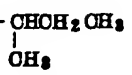
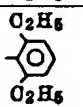
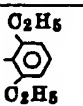
** 化合物 No 27 は neat で測定

- 10 -

明細書の浄書(内容に変更なし)

表 - 3


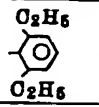
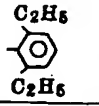
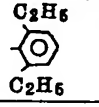

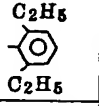
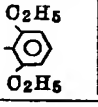


化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
50	-CH(CH ₃) ₂		CH ₃	CH ₃	1648, 1720	270-275
51	-(CH ₂) ₂ CH ₃		CH ₃	CH ₃	1645, 1718	294-298
52			CH ₃	CH ₃	1640, 1710	288-286
58	-(CH ₂) ₃ CH ₃		CH ₃	CH ₃	1645, 1718	305-306

- 11 -

明細書の浄書(内容に変更なし)


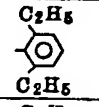
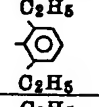
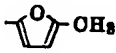
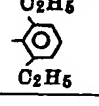
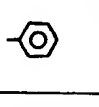
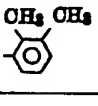
表 - 8 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
54	$-\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ CH_3		CH ₃	CH ₃	1648, 1713	275 - 278
55	$-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$		CH ₃	CH ₃	1645, 1710	296 - 298
56	$-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		CH ₃	CH ₃	1658, 1713	280 - 282
57			CH ₃	CH ₃	1650, 1710	305 - 307
58	$-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$		CH ₃	CH ₃	1645, 1710	250 - 255

- 12 -

明細書の浄書(内容に変更なし)


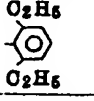
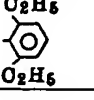



表 - 8 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
59	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$		CH ₃	CH ₃	1645, 1720	289 - 295
60	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_5$		CH ₃	CH ₃	1648, 1710	290 - 294
61			CH ₃	CH ₃	1650, 1720	274.5 - 277.5
62	$-(\text{CH}_2)_8\text{OH}$		CH ₃	CH ₃	1600, 1658	268 - 266
68	$-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$		CH ₃	CH ₃	1658, 1710	291 - 298

- 18 -

明細書の浄書(内容に変更なし)

表-8 続き

化合物	R ¹		R ⁵	R ⁶	IR(KBr) cm ⁻¹	融点 (°C)
64	-(CH ₂) ₈ OH ₃		-(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	1655, 1708	251.5 - 252
65	-CH ₃		-(CH ₂) ₈ CH ₃	CH ₃	1648, 1710	285 - 287
66			CH ₃	CH ₃	1600, 1658, 1720	295.5 - 296
67	-(CH ₂) ₈ CH ₃		CH ₃	CH ₃	1618, 1660, 1698	800 以上

- 14 -

表-4

化合物	濃度	植 物 種		
No.	(PPM)	イネ	タヌキ	ビエ
27	168	4	5	4
28	168	3	4	4
29	168	5	5	5
30	168	4	5	4
31	168	5	5	5
32	168	4	5	3
33	168	4	5	3
35	168	3	2	1
36	168	4	5	3
37	168	1	2	3

化合物	濃 度	植 物 種		
No	(ppm)	イ ネ	タ イ ス ビ エ	二十日ダイコン
40	168	4	5	3
41	168	4	5	4
42	168	3	3	2
43	168	2	2	3
44	168	4	5	3
45	168	1	4	1
46	168	4	5	4
49	168	4	4	3
51	168	1	1	2

代理人 弁理士 野 河 信 太 郎



- 44 -

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 4

//(C 07 D 405/04
211:00
307:00)
(C 07 D 405/04
213:00
307:00)

識別記号

庁内整理番号

6664-4C

手続補正書 (方式)

昭和61年9月22日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第145583号

2. 発明の名称

ニコチン酸誘導体、その製法及び植物成長抑制剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名 称 (290)ダイセル化学工業株式会社

代表者 久保田 美文

4. 代理人 〒530

住 所 大阪市北区西天満5丁目1-3クオーター・ワンビル

電話 (06) 365-0718

氏 名 弁理士(6524) 野 河 信太郎

5. 補正命令の日付 昭和61年8月26日(発送日)

6. 補正の対象

願書の代理人の欄(印鑑)及び明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 願書を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書第36~42頁を別紙の通り訂正する(浄書のみで内容に変更なし)。

方式
審査

THIS PAGE BLANK. (USPTO)